

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-075524

(43)Date of publication of application : 11.03.2004

(51)Int.Cl.

C04B 41/91
 B01D 39/00
 B01D 39/20
 B01D 53/86
 B01J 35/04
 B05D 7/00
 C04B 41/85
 // B01D 46/00

(21)Application number : 2003-171350

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 16.06.2003

(72)Inventor : SUWABE HIROHISA
OKAZAKI SHUNJI

(30)Priority

Priority number : 2002175373

Priority date : 17.06.2002

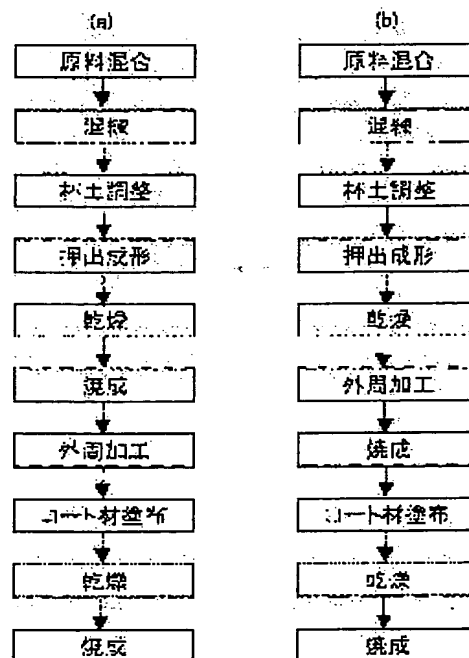
Priority country : JP

(54) CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE, ITS MANUFACTURING PROCESS AND COATING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic honeycomb structure having a thermal shock resistance, strength and reliability by solving the problem that an external wall cracks when drying is performed by selecting an appropriate coating material for forming the external wall.

SOLUTION: In a process for manufacturing the ceramic honeycomb structure, an edge of the ceramic honeycomb structure is removed through processing, and the coating material is applied to the external surface to form the external wall part. Here, the coating material essentially comprises, by mass, 100 pts. cordierite particles and/or ceramic fibers and 3-35 pts. colloidal oxide in terms of solid content and further contains a colloidal oxide-dispersed substance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-75524

(P2004-75524A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

C 0 4 B 41/91

C 0 4 B 41/91

Z

4 D 0 1 9

B 0 1 D 39/00

B 0 1 D 39/00

B

4 D 0 4 8

B 0 1 D 39/20

B 0 1 D 39/20

D

4 D 0 5 8

B 0 1 D 53/86

B 0 1 J 35/04

3 0 1 F

4 D 0 7 5

B 0 1 J 35/04

B 0 1 J 35/04

3 0 1 P

4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-171350 (P2003-171350)

(22) 出願日 平成15年6月16日 (2003.6.16)

(31) 優先権主張番号 特願2002-175373 (P2002-175373)

(32) 優先日 平成14年6月17日 (2002.6.17)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 諏訪部 博久

栃木県真岡市鬼怒ヶ丘11番地 日立金属株式会社素材研究所内

(72) 発明者 岡崎 俊二

福岡県京都郡苅田町長浜町35番地 日立金属株式会社九州工場内

Fターム(参考) 4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 BD01

CA01 CB04 CB06

4D048 BA01X BA03X BA06X BA10X BA41X

BB02 BB11

4D058 JA32 JB06 SA08 TA06

最終頁に続く

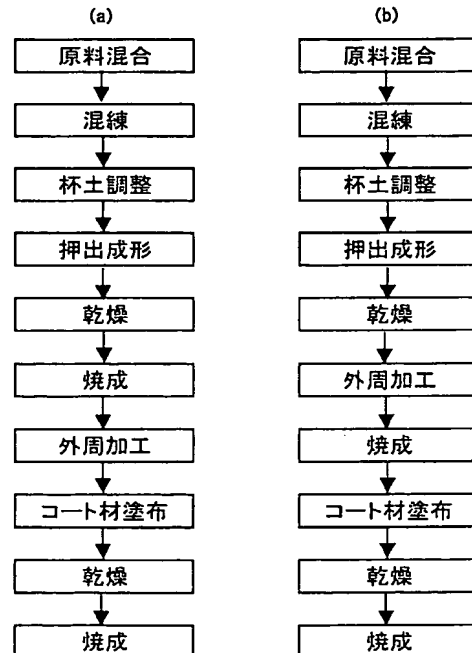
(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム構造体の製造方法、コート材、及びセラミックハニカム構造体

(57) 【要約】

【課題】 外周壁を形成するコート材を適切に選択することで、乾燥時に外周壁に発生する割れの問題を解決し、耐熱衝撃性、強度、信頼性を併せ持つセラミックハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 セラミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成するセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、コロイド状酸化物を主成分として、前記コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3〜35質量部を含有するとともに、コロイド状酸化物分散物質を含むことを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成するセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材が骨材、コロイド状酸化物及びコロイド状酸化物分散物質を含むことを特徴とするセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項2】

前記コート材がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー、コロイド状酸化物、及びコロイド状酸化物分散物質を主成分として、前記コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3～35質量部を含有するとともに、コロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5～50質量部の割合で含むことを特徴とする請求項1に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項3】

前記コロイド状酸化物分散物質の少なくとも50質量％以上が水溶性有機物質であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のセラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項4】

骨材、コロイド状酸化物及びコロイド状酸化物分散物質を含むことを特徴とするセラミックハニカム構造体の外周壁を形成するためのコート材。

【請求項5】

コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー、コロイド状酸化物、及びコロイド状酸化物分散物質を主成分として、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3～35質量部及びコロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5～50質量部の割合で含むことを特徴とする請求項4に記載のセラミックハニカム構造体の外周壁を形成するためのコート材。

【請求項6】

隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の外周壁部がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルシリカにより形成されたシリカマトリックスからなるとともに、前記外周壁部の表面付近のシリコン濃度(S_o)と前記外周壁部の厚さ方向中心部のシリコン濃度(S_c)の比[S_o/S_c]が1.00～1.20であることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

【請求項7】

隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の外周壁部がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルアルミナにより形成されたアルミナマトリックスからなるとともに、前記外周壁部の表面付近のアルミニウム濃度(A_o)と前記外周壁の中心部のアルミニウム濃度(A_c)の比[A_o/A_c]を1.00～1.20としていることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はセラミックハニカム構造体の外周壁の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

地域環境や地球環境の保全面から、自動車などのエンジンの排気ガスに含まれる有害物質を削減するため、セラミックハニカム構造体を使用した排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒子捕集用フィルターが使用されている。

図2はハニカム構造体の斜視図である。図2に示すように、通常、ハニカム構造体1は、外周壁3と、この外周壁3の内周側に各々直交するセル壁4により形成された多数のセル

10

20

30

40

50

2を有する。そして、八ニカム構造体1は、金属製収納容器（図示せず）内で動かないように、収納容器内周面と八ニカム構造体の外周壁外周面との間に配置された把持部材により強固に把持されて収納されている。

【0003】

八ニカム構造体1は、従来、以下の工程で製造されている。

コーゼライト生成原料粉末と、成形助剤、造孔剤と水を、混合、混練して得たセラミック土を特殊金型を通じて押出成形することにより、外周壁3やセル壁4が形成された八ニカム構造を有する成形体を得る。次に、乾燥炉で、成形体中の水分などを蒸発乾燥させ、更に焼成炉により、成形体中のバインダー等の成形助剤等を除去した後、所定温度下で焼成して、所定の形状と強度を持ち、セル壁4に微細な細孔を持つ八ニカム構造体1を得ていた。

【0004】

ディーゼルエンジン用の、例えば、外径が150mm以上で長さが150mm以上の大型セラミック八ニカム構造体や、セル壁4の厚さが0.2mm以下と薄い八ニカム構造体1を製造する場合、押出成形時に、成形体の自重が大きすぎたり、成形体自身の強度が不十分であったりすることから、自重を支えきれず、外周壁3の周縁部のセル壁4が潰れたり変形し、焼成後に所定の強度が得られないという問題があった。

【0005】

この問題を解決するため、特許文献1に記載の発明では、図1(a)にその製造工程を示すように、コーゼライト化原料に成形助剤及び／又は造孔材を加えて調合し、混合混練し押出成形可能に可塑化し、このセラミック杯土を押出成形、乾燥、焼成して八ニカム構造を有する焼成体とした後、この八ニカム構造を有する焼成体の外周壁3とその周縁部を研削加工によって所定寸法より小さくする除去加工を行い、除去加工した周縁にコーティング材を塗布、乾燥、硬化させて外壁部を形成する方法が開示されている。この発明によれば、八ニカム構造を有する焼成体の外周壁3とその周縁部を研削加工で除去しているため、外周壁の周縁部の変形したセルを除くことができるため、八ニカム構造体の機械的強度を高くできる、としている。また八ニカム構造を有する焼成体全体の真円度が低い場合にも、研削加工により真円度を高めた後に外皮を形成することにより、寸法精度が向上される、としている。そしてこの従来の発明において使用される外壁部を形成するためのコーティング材として、セラミックファイバーと無機バインダーとを使用すると外壁部の強度を高くすることができ、更にコーティング材に八ニカム構造体本体と同種の例えばコーゼライト粉末を添加すると八ニカム構造を有する焼成体との熱膨張係数差を少なくすることができるとして好ましいとしている。

【0006】

更に、上記のような構成の八ニカム構造体における、外壁部の八ニカム構造体本体からの耐剥離性を改善して、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた八ニカム構造体を得るため、特許文献2では、外壁部（外殻層）がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナにて形成された非晶質酸化物マトリックスとから構成してなることを特徴とするセラミック八ニカム構造体の発明が開示されている。この発明によれば、軸方向に伸びる凹部を外周面に有する八ニカム本体を用い、この凹溝にコーゼライト骨材と無機バインダーからなるコート材を充填して外殻層を設けていることから、八ニカム構造体に有効な補強をしつつ、使用中に外殻層であるコート層の剥離による八ニカム構造体の強度低下を防止し、且つ八ニカム構造体の補強の際に惹起される八ニカム構造体の熱衝撃強度の低下を効果的に抑制せしめることができる、としている。そしてこの発明で使用されるコート材は、外殻層と八ニカム構造体本体の熱膨張係数差を小さくし、熱応力により外殻層にクラックが発生するのを防止するため、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナからなるコロイド酸化物とを主成分として含み、且つコロイド状酸化物を、前記コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーの100重量部に対して、固形分換算で3〜35重量部の割合で配合せしめている。

【0007】

【特許文献1】

特開平3-275309号公報

【特許文献2】

特開平5-269388号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の特許文献2に記載の発明によれば、その基本構成から、外径が150mm以上で長さが150mm以上の大型セラミックハニカム構造体や、セル壁の厚さが0.2mm以下と薄いハニカム構造体を押出成形する際に発生する、外周壁の周縁部のセル壁が潰れたり変形したりする問題は解消できるものの、さらに以下のような問題点があった。

10

【0009】

ハニカム焼成体の周縁部を加工により予め除去し、外周面に凹溝が形成されたハニカム構造体本体の外周面にコート材を塗布する際には、コート材はコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナからなるコロイド状酸化物とを主成分として含み、ハニカム本体への被覆の作業性を考慮して、有機バインダ等の粘度調整剤等の助剤や水が適宜、必要に応じて配合せしめられた上で、はけ塗り、ディッピング法、スプレーコート等の方法でハニカム本体への塗布がなされる。その後、乾燥操作さらに必要に応じて焼成操作が行われ、外周壁がハニカム本体に固着されるのであるが、この乾燥操作の際に外周壁層に割れが発生するという問題があった。

20

【0010】

このように乾燥工程で外周壁に割れが発生すると、その後に焼成操作を行っても、一度開口した割れを塞ぐことはできず、ハニカム構造体の外周壁に割れが残留するのである。このような割れのある外周壁を有するハニカム構造体を、排気ガス浄化用触媒担体や微粒子捕集用フィルタとして使用すると、高温の排気ガスによる熱衝撃や、エンジン振動や路面振動等の機械的衝撃により、割れがハニカム構造体本体にまで進展し、ついにはセラミックハニカム構造体が金属製収納容器内で脱落し、排気ガス浄化が出来なくなることもあり、実質的に使用できないのである。そのため、現実には、製品の工程内検査で不合格判定となり、廃棄される。

【0011】

従って本発明の目的は、外周壁を形成するコート材を適切に選択することで、乾燥時に外周壁に発生する割れの問題を解決し、強度、耐熱衝撃性、信頼性を併せ持つセラミックハニカム構造体の製造方法を提供することにある。

30

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記乾燥時に外周壁の割れの発生原因につき、鋭意検討を行った。その結果、外周に塗布したコート層を乾燥する際に、外周壁厚さ方向中心部から外周面への水分の移動（蒸発）が起こり、その水分の移動に伴いコロイド状酸化物も、外周壁表面側に移動し、外周壁表面と外周壁厚さ方向中心部でコロイド状酸化物濃度に差が生じる。このコロイド状酸化物は水分を多量に含有しており、乾燥時に大幅に収縮を起すことから、外周壁内のコロイド状酸化物の濃度差に伴い、外周壁の収縮量に差が生じて、コロイド状酸化物の濃度の高い外周壁外表面の収縮が大きくなり、割れが発生することが主原因であることをつきとめた。本発明者らは、このコロイド状酸化物の移動を制御することができれば、このような外周壁の乾燥時の割れは生じにくいと考え、本発明に想到した。

40

【0013】

すなわち、本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法は、セラミックハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成するセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材が骨材、コロイド状酸化物及びコロイド状酸化物分散物質を含むことを特徴とする。

【0014】

50

また本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法において、前記コート材がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー、コロイド状酸化物、及びコロイド状酸化物分散物質を主成分とし、前記コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3～35質量部を含有するとともに、コロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5～50質量部の割合で含むと良い。

更に、本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法においてコロイド状酸化物分散物質は少なくとも50質量%以上が水溶性有機物質であると良い。

【0015】

本発明のコート材は、セラミックハニカム構造体の製造方法に用いられるコート材で骨材、コロイド状酸化物、及びコロイド状酸化物分散物質を含むことをその特徴とする。

また、本発明のコート材は、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー、コロイド状酸化物、及びコロイド状酸化物分散物質を主成分とし、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3～35質量部及びコロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5～50質量部の割合で含むと良い。

【0016】

本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の外周壁部がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルシリカにより形成されたシリカマトリックスからなり、前記外周壁部の表面付近のシリコン濃度(S_o)と前記外周壁部の厚さ方向中心部のシリコン濃度(S_c)の比[S_o/S_c]が1.0～1.20であることを特徴とする。

【0017】

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の外周壁部がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルアルミナにより形成されたアルミナマトリックスからなり、前記外周壁部の表面付近のアルミニウム濃度(A_o)と前記外周壁部の中心部のアルミニウム濃度(A_c)の比[A_o/A_c]が1.0～1.20であることを特徴とする。

【0018】

【作用】

本発明の作用、効果について説明する。

本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁を形成するためのコート材は、コロイド状酸化物を含んでいることから、セラミックス骨材の間を強固に結合して外周壁層を形成することにより、強固で熱衝撃にも強い外周壁が形成される。さらにコロイド状酸化物分散物質を含んでいることから、コート材塗布後の乾燥工程において外周壁部から水分が急激に蒸発する際にも、コロイド状酸化物分散物質が水分の移動に伴うコロイド状酸化物の外周壁部表面への移動を防止し、外周壁部外表面と外周壁部厚さ方向中心部のコロイド状酸化物の濃度差が大きくなりないように作用するため、乾燥時の収縮量の差に伴いコート層に割れが発生することを防ぐことができる。更に、本発明のセラミックハニカム構造体の場合には、コロイド状酸化物から形成される酸化物マトリックスの外周壁部表面と外周壁部中心部の間の濃度差が小さいことから、耐熱衝撃性を改善させることができる。

【0019】

ここでコート材がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3～35質量部を含有するとともに、コロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5～50質量部の割合で含む場合には、特に上記したように、コロイド状酸化物が外周壁部表面へ移動するのを防止し、乾燥時の割れを確実に防止できると共に、耐熱衝撃性を改善する効果が大きい。

10

20

30

40

50

【0020】

コート材がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で3〜35質量部の割合で含むと良いのは3質量%未満では、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーの骨材の間を強固に結合できないこともあるからであり、また35質量%を超えると、外周壁の熱特性が悪くなり、焼成時や使用中の熱衝撃により外周壁に亀裂が入りやすくなることもあるからである。より好ましいコロイド状酸化物の含有量は、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバー100質量部に対して、コロイド状酸化物を固形分換算で7〜20質量部の割合である。

【0021】

また、コロイド状酸化物分散物質を前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して5〜50質量部の割合で含むと良いのは、コロイド状酸化物分散物質が5質量部未満では、コート材塗布後の乾燥時に、水分蒸発に伴うコロイド状酸化物の移動を抑制する効果が小さく、コロイド状酸化物から形成される酸化物マトリックスの外周壁部内での濃度差が大きくなり、耐熱衝撃性が低下し、熱衝撃試験時に外周壁部に割れが発生することもあるからである。コロイド状酸化物分散物質が50質量部を超えると、コート材の粘度が高くなり、コート材の塗布作業が難しくなり、ハニカム構造体の周縁部を加工により除去した後、外周面に形成される、軸方向に伸びる凹部に、コート材を充填することが困難となり、強度が低下することもあるからである。更に好ましいコロイド状酸化物分散物質の含有量は前記コロイド状酸化物の固形分100質量部に対して7〜30質量部の割合である。尚、コロイド状酸化物分散物質としては、少なくとも50質量%以上が水溶性有機物質であるとコート材塗布の作業性の良好なコート材が得られ、且つ、外周壁部の乾燥時にも水分蒸発に伴うコロイド状酸化物の移動を抑制する効果が大きく、外周壁部に割れが入りにくいことから好ましい。より好ましくは20℃での2%水溶液粘度が20Pa・s以下の水溶性セルロース誘導体である。

【0022】

また、本発明のコート材には、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーが用いられるとよいが、ハニカム本体がコーゼライト質セラミックスの場合はコーゼライト粒子が外周壁との熱膨張係数を小さくできることから適している。更には、コーゼライト粒子がコーゼライト質セラミックハニカム本体を粉碎して作製したものであると、更に熱膨張係数差が小さくできることから好ましい。その理由は、外周壁とハニカム本体の熱膨張係数の差が大きいと、ハニカム構造体が高温の排気ガスに曝された際に、外周壁とハニカム本体の間に熱膨張係数差に基づく熱応力が発生し、外周壁に亀裂の入ることがあるからである。

【0023】

また、コーゼライト粒子からなる骨材に代えて、その一部に非晶質シリカ、アルミナ等からなるセラミックファイバーを用いると、アスペクト比の大きいセラミックファイバーで亀裂の進展が阻止できることから、外周壁の亀裂発生に対して、より効果的である。また本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法は、コート材が骨材、コロイド状酸化物及びコロイド状酸化物分散物質を含んでいるがこれら以外にも、上記のセラミックファイバー、或いはセメント等の耐熱性を有する骨材を含有しても良いが、これらに限定されるものではない。

【0024】

本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法は、上記したように本発明のコート材を用いる効果に加えて、ハニカム構造を有する焼成体の外周壁とその周縁部を加工により除去した後、外周面にコート材を塗布して外周壁部を形成することから、外周壁の周縁部の変形したセルを除くことができるため、ハニカム構造体の機械的強度を高くできる。またハニカム構造を有する焼成体全体の真円度が低い場合にも、加工により真円度を高めた後に外周壁部を形成することにより、寸法精度が向上される。

【0025】

更に、コート材塗布後の乾燥後に焼成操作を施すことにより、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物が周縁部を加工により除去されたセラミックハニカム構造体本体の外周面の凹溝に固着され、強固で熱衝撃にも強い外周壁が形成される。

【0026】

更に、ハニカム本体がコーゼライト質セラミックスで形成されると、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーとコロイド状酸化物を主成分とするコート材から形成される外周壁との熱膨張係数差が小さくできることから好ましい。その理由は、外周壁とハニカム本体の熱膨張係数の差が大きいと、ハニカム構造体が高温の排気ガスに曝された際に、外周壁とハニカム本体の間に熱膨張係数差に基づく熱応力が発生し、外周壁に亀裂の入ることがあるからである。

10

【0027】

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の外周壁部がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルシリカにより形成されたシリカマトリックスからなるとともに、前記外周壁部の表面付近のシリコン濃度(Sc)と前記外周壁部の厚さ方向中心部のシリコン濃度(Sc)の比 $[S_o/S_c]$ が1.00～1.20であることから、乾燥時に外周壁に割れが生じにくく、外周壁のコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーからなる骨材が脱落しにくいセラミックハニカム構造体となる。ここで、 $[S_o/S_c]$ が1.20を超えると、外周壁を形成した後の乾燥の際に、外周壁部のコロイダルシリカの外周壁厚さ方向の含有量の差が大きくなり、コロイダルシリカの収縮量が外周壁部の厚さ方向で異なるために、特にコロイダルシリカの濃度が高い外周壁部表面において割れが生じ易くなる。一方 $[S_o/S_c]$ が1.00未満となると、シリカマトリックスの量が外周壁部厚さ方向中心部より外周壁部表面で少なくなるため、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーが外周壁表面から脱落することもあるからである。コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーが外周壁表面から脱落し易いと、ハンドリングが難しく、作業効率が悪くなることから好ましくない。 $[S_o/S_c]$ のより好ましい範囲は1.01～1.10である。

20

【0028】

また、本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁部は、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルシリカにより形成されたシリカマトリックスからなることから、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーの間を強固に結合して外周壁層を形成することにより、強固で熱衝撃にも強い外周壁が形成される。

30

【0029】

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するセラミックハニカム構造体の外周壁部がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルアルミナにより形成されたアルミナマトリックスからなるとともに、前記外周壁部の表面付近のアルミニウム濃度(Ao)と前記外周壁の厚さ方向中心部のアルミニウム濃度(Ac)の比 $[A_o/A_c]$ が1.00～1.20であることから、乾燥時に外周壁に割れが生じにくく、骨材が脱落しにくいセラミックハニカム構造体となる。ここで、 $[A_o/A_c]$ が1.20を超えると、外周壁を形成した後の乾燥の際に、外周壁部のコロイダルアルミナの外周壁厚さ方向の含有量の差が大きくなり、コロイダルアルミナの収縮量が厚さ方向で異なるために、特にコロイダルアルミナの濃度が高い外周壁表面において割れが生じ易くなる。一方 $[A_o/A_c]$ が1.00未満となると、アルミナマトリックスの量が外周壁部厚さ方向中心部より外周壁部表面で少なくなるため、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーが外周壁部表面から脱落することもあるからである。コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーが外周壁部表面から脱落し易いと、ハンドリングが難しく、作業効率が悪くなることから好ましくない。 $[A_o/A_c]$ のより好ましい範囲は1.01～1.10である。

40

50

【0030】

また、本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁部は、コーシェライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在するコロイダルアルミナにより形成されたアルミナマトリックスからなることから、コーシェライト粒子及び／又はセラミックファイバーの間を強固に結合して外周壁層を形成することにより、強固で熱衝撃にも強い外周壁が形成される。

【0031】

ここで、前記外周壁部の表面付近のシリコン濃度（ S_o ）と前記外周壁部の厚さ方向中心部のシリコン濃度（ S_c ）の比 $[S_o/S_c]$ 或いは、前記外周壁部の表面付近のアルミニウム濃度（ A_o ）と前記外周壁の厚さ方向中心部のアルミニウム濃度（ A_c ）の比 $[A_o/A_c]$ は、外周壁部から試験片を切り出し、外周壁の断面が観察できるように、研磨用埋め込み樹脂に埋め込み、研磨を行って観察用の試験片を作製した後に、この試験片を走査型電子顕微鏡に設置し、図3に示すような外周壁断面の表面近傍微小範囲12及び中心部微小範囲11の元素濃度をEDS（エネルギー分散型X線検出器）を用いて算出することができる。なお、外周壁部の表面付近とは、外周壁最表面から、ハニカム構造体の半径方向に100 μm 以内の領域を指す。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態につき説明する。

（実施例1）

カオリン、タルク、シリカ、アルミナなどの粉末を調整して、質量比で、 SiO_2 : 48～52%、 Al_2O_3 : 33～37%、 MgO : 12～15%を含むようなコーシェライト生成原料粉末とし、これにメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のバインダー、潤滑剤、造孔材としてグラファイトを添加し、乾式で十分混合した後、規定量の水を添加、十分な混練を行って可塑化したセラミック杯土を作成した。

【0033】

次いで、土を公知の押出成形用口金を通してることにより、外周壁3とセル壁4とが一体に形成されたハニカム構造を有する成形体とした後、乾燥、焼成操作を加えることにより、セル壁厚0.3mm、セル壁のピッチ1.5mm、外径寸法280mm、全長300mmの外周壁3とセル壁4とが一体に形成されたコーシェライト質セラミックハニカム焼成体を得た。セル壁の気孔率は65%、平均細孔径は20 μm であった。

【0034】

得られたコーシェライト質セラミックハニカム焼成体の周縁部を円筒研削盤を用いて加工除去することにより、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、全長300mmのハニカム構造体本体を準備した。

【0035】

一方、コート材として、表1に示す材料特性のセラミック原料、表2に示すコロイド状態酸化物分散物質を使用し、表3に示す配合比で調合し、更に水を加えて混練し、ハニカム構造体本体に塗布可能なペースト状になるように調整した。ここで塗布が容易にできたものを塗布性良好として表3に（○）で示し、ペーストの粘度が高いため、塗布は可能であるものの手間がかかったものを表3に（△）で示した。

【0036】

【表1】

10

20

30

40

	平均 粒子径 (μm)	固形分 (質量%)	化学組成(質量%)						
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
コーゼライト粉末 A	22.4	—	50.3	33.1	13.7	0.4	0.1	0.8	0.2
コーゼライト粉末 B	14.2	—	50	34.3	14.2	0.2	0.1	0.7	0.3
コロイダルシリカ	—	50	98	≤ 0.1	≤ 0.1	0.5	≤ 0.1	—	—
コロイダルアルミナ	—	40	≤ 0.1	99	≤ 0.1	0.3	≤ 0.1	—	—

【 0 0 3 7 】

【 表 2 】

	名称	主要特性
コロイド状酸化物分散物質A	メチルセルロース	2%水溶液粘度(20°C) 4Pa・s
コロイド状酸化物分散物質B	ポリビニルアルコール	4%水溶液粘度(20°C) 5.8Pa・s ケン化度 98.5mol.% 重合度 500
コロイド状酸化物分散物質C	ワックスエマルジョン	固形分40%

【 0 0 3 8 】

【 表 3 】

コート材 NO	骨材	コロイド状酸化物		コロイド状酸化物 分散物質		外周壁		外周壁厚さ方向 濃度比		ハニカム構造体の特性	
		種類	添加量 (質量部*1)	種類	添加量 (質量部*2)	塗布性	乾燥割れ	So/Sc	Ac/Ao	耐熱衝撃 温度	アイソス タティック 強度
1	コーゼライトA	コロイダルシリカ	7	A	0	○	×	1.22	—	×	○
2	"	"	7	A	1	○	○	1.16	—	△	○
3	"	"	7	A	5	○	○	1.13	—	○	◎
4	"	"	7	A	7	○	○	1.08	—	◎	◎
5	"	"	7	A	14	○	○	1.06	—	◎	◎
6	"	"	7	A	28	○	○	1.03	—	◎	◎
7	"	"	7	A	40	○	○	1.02	—	◎	○
8	"	"	7	A	52	△	○	1.02	—	◎	○
9	"	"	2	A	14	○	○	1.08	—	◎	○
10	"	"	5	A	14	○	○	1.08	—	◎	◎
11	"	"	10	A	14	○	○	1.09	—	◎	◎
12	"	"	20	A	14	○	○	1.10	—	◎	◎
13	"	"	30	A	14	○	○	1.09	—	○	◎
14	"	"	37	A	14	○	○	1.09	—	△	◎
15	"	"	7	B	14	○	○	1.05	—	◎	◎
16	"	"	7	C	28	○	○	1.06	—	◎	◎
17	コーゼライトB	コロイダルシリカ	7	A	0	○	×	1.23	—	×	○
18	"	"	7	A	1	○	○	1.18	—	△	○
19	"	"	7	A	5	○	○	1.12	—	○	◎
20	"	"	7	A	7	○	○	1.10	—	◎	◎
21	"	"	7	A	14	○	○	1.08	—	◎	◎
22	"	"	7	A	28	○	○	1.07	—	◎	◎
23	"	"	7	A	40	○	○	1.04	—	◎	○
24	"	"	7	A	52	△	○	1.02	—	◎	○
23	コーゼライトA	コロイダルアルミナ	5	A	30	○	○	—	1.05	◎	◎
24	"	"	10	A	20	○	○	—	1.06	◎	◎

*1:骨材100質量部に対する固形分の割合

*2:コロイド状酸化物の固形分100質量部に対する割合

【0039】

次いで、前記準備した外周部に凹溝を有するハニカム体の外周部に、表3に示す各種コート材を塗布したうえで、120℃2時間の熱風乾燥を行った後、外周壁の乾燥割れの状況を目視で確認した。ここで乾燥割れの目視観察結果を、乾燥割れがなかったものを(○)、乾燥割れが発生したものを(×)として表3に記載した。乾燥終了したセラミックハニカム体に対して、850℃2時間の焼成を行うことにより、コート材をハニカム体の外周に0.5mmの厚さで固着させた外径266.7mm、全長300mm、セル壁厚0.3

10

20

30

40

50

mm、セル壁のピッチ1.5のハニカム構造体を作成した。

【0040】

次に作成したセラミックハニカム構造体を、社団法人自動車技術会発行の自動車規格(JASO)M505-87に基づき、アイソスタティック破壊強度の試験を行った。アイソスタティック破壊強度試験は、社団法人自動車技術会発行の自動車規格(JASO)M505-87に基づき、セラミックハニカム構造体の軸方向両端面に厚さ20mmのアルミ板を当接して両端を密閉するとともに、外壁部表面を厚さ2mmのゴムで密着したものを、圧力容器に入れ、圧力容器内に水を導入して、外壁部表面から静水圧を加え、破壊したときの圧力を測定して、アイソスタティック強度とした。そして、アイソスタティック強度が1.5MPa以上の好ましい場合を合格(○)とし、さらに1.8MPa以上の好ましい場合を(◎)とし、1.5MPa未満の場合を不合格(×)で示した。

【0041】

また、得られたセラミックハニカム構造体に対して、耐熱衝撃性の評価を行った。耐熱衝撃性の評価試験は、一定温度(室温+450℃)に加熱された電気炉中にセラミックハニカム構造体を挿入して30分間保持し、その後室温に急冷し、目視観察でクラックの有無を確認した。また、クラックが発見されない場合は、電気炉の温度を25℃温度を上昇させ同様の試験を行い、クラックが発生するまで繰り返した。そしてクラックが発見されなかった最高温度差(加熱温度-室温)を耐熱衝撃温度とした。そして、耐熱衝撃温度が500℃以上の場合を合格(△)とし、さらに550℃以上の好ましい場合を(○)とし、更に600℃以上のより好ましい場合を(◎)とし、500℃未満の場合を不合格(×)で示した。

【0042】

また、アイソスタティック試験を終了したセラミックハニカム構造体の外周壁部から試験片を切り出し、外周壁の断面が観察できるように、研磨用埋め込み樹脂に埋め込み、研磨を行って観察用の試験片を作製した。この試験片を走査型電子顕微鏡(日立製、S-4500)に設置し、図3に示すような外皮断面の表面近傍微小範囲12及び中心部微小範囲11(20μm×100μm)の元素濃度をEDS(エネルギー分散型X線検出器)を用いて求め、外周壁厚さ方向の濃度比[S_O/S_C]或いは[A_O/A_C]を算出した。以上測定したアイソスタティック強度、耐熱衝撃温度の評価結果、外周壁厚さ方向の濃度比を表3に記載した。

【0043】

コート材NO. 1~8は、コーゼライト粉末A100質量部に対してコロイダルシリカを固形分で7質量部添加し、さらにコロイド状酸化物分散物質Aをコロイダルシリカの固形分100質量部に対して0~52質量部の割合で配合したものである。得られたハニカム構造体のうち、コロイド状分散物質Aの添加のなかったコート材NO. 1のものは、乾燥割れが発生し、外周壁厚さ方向濃度比の[S_O/S_C]が1.20を超えており、外周壁表面と外周壁中心部のシリカ濃度差が大きかった。このため、乾燥割れが発生し、更に耐熱衝撃温度の判定は不合格(×)であった。一方、コロイド状分散物質Aが添加されたコート材NO. 2~8のハニカム構造体は、乾燥割れは発生せず、外周壁厚さ方向濃度比の[S_O/S_C]が1.00~1.20内であることから、耐熱衝撃温度は合格の(△)、(○)或いは(◎)であり、アイソスタティック強度も合格の(○)或いは(◎)であった。中でも、コート材NO. 3~7ハニカム構造体は、コロイド状酸化物の固形分100質量部に対するコロイド状酸化物分散物質の割合が5~50質量部であることから、塗布性が良好(○)、耐熱衝撃温度は合格の(○)或いは(◎)で、アイソスタティック強度も合格の(○)或いは(◎)であった。コロイド状酸化物分散物質Aをコロイダルシリカの固形分100質量部に対して50質量部を超えて配合した、コート材NO. 8のハニカム構造体は、塗布性の評価は(△)であった。更に、コート材NO. 4~6ハニカム構造体は、コロイド状酸化物の固形分100質量部に対するコロイド状酸化物分散物質の割合が7~30質量部であることから、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度とも合格の(◎)であった。

【0044】

コート材NO. 9～14は、コーゼライト粉末A100質量部に対してコロイダルシリカを固形分で2～37質量部添加したものであり、コロイド状酸化物分散物質Aはコロイダルシリカの固形分100質量部に対して14質量部の割合で配合している。いずれのハニカム構造体も、コロイド状酸化物及び水溶性有機物質からなるコロイド状酸化物分散物質が適量添加されたコート材であることから、外周壁厚マ方向濃度比の $[S_o/S_c]$ が1.00～1.20であり、塗布性良好(○)、乾燥割れも発生せず、耐熱衝撃温度は合格の(△)、(○)或いは(◎)であり、アイソスタティック強度も合格の(○)或いは(◎)であった。中でも、コート材NO. 10～13のハニカム構造体は、コーゼライト骨材100質量部に対するコロイド状酸化物の固形分の含有割合が好ましい範囲の5～35質量部であり、コロイド状酸化物の固形分100質量部に対するコロイド状酸化物分散物質の割合がより好ましい範囲の14質量部であることから、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度とも、判定は合格(◎)であった

10

【0045】

コート材NO. 15～16は、コーゼライト粉末A100質量部に対してコロイダルシリカを固形分で7質量部添加し、さらにコロイド状酸化物分散物質B、及びCをコロイダルシリカの固形分100質量部に対して14、及び28質量部の割合で配合したものである。両者ともコロイド状酸化物及び水溶性有機物質からなるコロイド状酸化物分散物質をコート材に含んでいることから、得られたハニカム構造体は、外周壁厚マ方向濃度比の $[S_o/S_c]$ が1.00～1.20であり、塗布性良好(○)、乾燥割れも発生せず、更に、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度とも合格の(◎)であった。

20

【0046】

コート材NO. 17～24はコーゼライト粉末Bを使用した以外は、コート材NO. 1～8と同様に配合したもので、試験結果はコート材NO. 1～8と同様の結果が得られた。

得られたハニカム構造体のうち、コロイド状分散物質Aの添加のなかったコート材NO. 17のものは、乾燥割れが発生し、外周壁厚マ方向濃度比の $[S_o/S_c]$ が1.20を超えており、外周壁表面と外周壁中心部のシリカ濃度差が大きかった。このため、乾燥割れが発生し、更に耐熱衝撃温度の判定は不合格(×)であった。一方、コロイド状分散物質Aが添加されたコート材NO. 18～24のハニカム構造体は、乾燥割れは発生せず、外周壁厚マ方向濃度比の $[S_o/S_c]$ が1.00～1.20内であることから、耐熱衝撃温度は合格の(△)、(○)或いは(◎)であり、アイソスタティック強度も合格の(○)或いは(◎)であった。中でも、コート材NO. 19～23ハニカム構造体は、コロイド状酸化物の固形分100質量部に対するコロイド状酸化物分散物質の割合が5～50質量部であることから、塗布性が良好(○)、耐熱衝撃温度は合格の(○)或いは(◎)で、アイソスタティック強度も合格の(○)或いは(◎)であった。コロイド状酸化物分散物質Aをコロイダルシリカの固形分100質量部に対して50質量部を越えて配合した、コート材NO. 24のハニカム構造体は、塗布性の評価は(△)であった。更に、コート材NO. 20～22ハニカム構造体は、コロイド状酸化物の固形分100質量部に対するコロイド状酸化物分散物質の割合が7～30質量部であることから、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度とも合格の(◎)であった。

30

40

【0047】

またコート材NO. 25及び26はコーゼライト粉末A100質量部に対してコロイダルアルミナを固形分で5及び10質量部添加し、さらにコロイド状酸化物分散物質Aをコロイダルアルミナの固形分100質量部に対して30及び20質量部の割合で配合したものである。両者ともコロイド状酸化物及び水溶性有機物質からなるコロイド状酸化物分散物質をコート材に適量含んでいることから、コート材の塗布性良好(○)で、乾燥割れが発生せず、得られたハニカム構造体は、外周壁厚マ方向濃度比の $[A_o/A_c]$ が1.00～1.20であり、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度とも合格の(◎)であった。

50

【0048】

以上はコーゼライト質セラミックハニカム焼成体の周縁部を加工除去することにより、外周面に凹溝を有する、ハニカム構造体の外周面に外周壁を形成する図1(a)の製造工程例で説明したが、本発明の作用効果からすれば、コーゼライト質セラミックハニカム乾燥体の周縁部を加工除去した後、焼成をすることにより、外周面に凹溝を有する、ハニカム構造体の外周面に外周壁を形成する図1(b)の製造工程を採用しても同様の結果が得られることは言うまでもない。

【0049】

【発明の効果】

以上、説明のとおり、本発明のセラミックハニカム構造体の外周壁を形成するためのコート材によれば、コート材が骨材、コロイド状酸化物及びコロイド状酸化物分散物質を適切に含有していることから、乾燥工程において、外周壁厚さ方向の構成元素の濃度差が発生しにくくなり、乾燥工程で発生する外周壁の割れを防止することができるとともに、耐熱衝撃性、強度、信頼性を併せ持つセラミックハニカム構造体の外周壁部を形成出来るコート材を提供することが出来る。

また、本発明のセラミックハニカム構造体の製造方法を用いることにより、上記の本発明のコート材の効果に加えて、セラミックハニカム構造体の機械的強度を高くできるとともに、外周壁の寸法精度の向上したセラミックハニカム構造体を得ることが出来る。

さらに本発明のセラミックハニカム構造体によれば、外周壁の表面付近と中心部間で、コロイド状酸化物で形成された酸化物マトリックスの濃度差が小さいことから、乾燥時に外周壁に割れが生じにくく、耐熱衝撃性、強度、信頼性を併せ持つセラミックハニカム構造体を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態の工程図である。

【図2】ハニカム構造体の斜視図である。

【図3】ハニカム構造体の外周壁の厚さ方向濃度比を算出する際の、分析箇所を示す略図である。

【符号の説明】

1：ハニカム構造体

2：セル

3：外周壁

4：セル壁

11：外周壁断面の中心部微小範囲

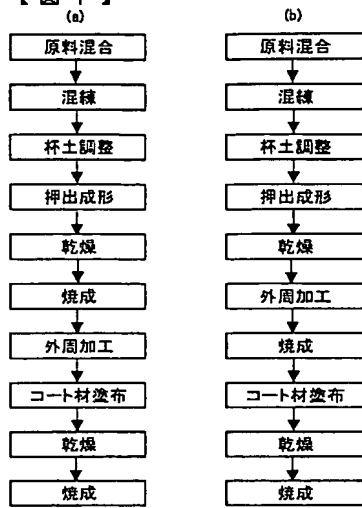
12：外周壁断面の表面近傍微小範囲

10

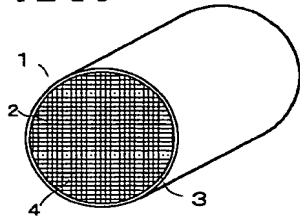
20

30

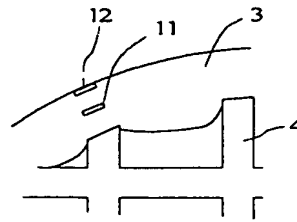
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 0 5 D 7/00	B 0 5 D 7/00	C
C 0 4 B 41/85	C 0 4 B 41/85	C
// B 0 1 D 46/00	B 0 1 D 53/36	C
	B 0 1 D 46/00	3 0 2

Fターム(参考) 4D075 BB08X CA18 DA21 DB14 DC13 DC16 EA06 EA12 EB07 EB19
 EB56 EC01 EC02 EC03 EC05 EC13 EC22 EC54
 4G069 AA01 AA11 BA01A BA01B BA02A BA02B BA13A BA13B CA03 EA13
 EA14 EA18 EA26 EB19 ED03 ED06